

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C08K 9/08, D01F 2/00</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/27638</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 12. September 1996 (12.09.96)</b>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP96/00782 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 26. Februar 1996 (26.02.96) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 195 07 589.7      4. März 1995 (04.03.95)      DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> AKZO NOBEL N.V. [NL/NL]; Postbus 9300, NL-6824 BM Arnhem (NL). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> HASHEMZADEH, Abdulmajid [IR/DE]; Tannenberger Strasse 15, D-63820 Elsenfeld (DE). <b>(74) Anwalt:</b> FETT, Günter; Akzo Nobel Faser AG, Kasinostrasse 19-21, D-42103 Wuppertal (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AL, AM, AU, BB, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KG, KP, KR, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), eurasisches Patent (AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> COMPOSITION CONTAINING FINE SOLID PARTICLES <b>(54) Bezeichnung:</b> FEINE, FESTE TEILCHEN ENTHALTENDE ZUSAMMENSETZUNG <b>(57) Abstract</b> <p>A composition contains fine solid particles provided with a coating or dispersed in a matrix. The particles are inert in relation to the coating or matrix. The coating or matrix consist of a homogeneous mixture of cellulose, tertiary amine oxide, water and optionally other elements. The compositions are useful for tarnishing or dyeing cellulose-containing threads, films and membranes.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Es wird eine Zusammensetzung beschrieben, die feine feste Teilchen enthält, welche mit einer Umhüllung versehen oder in einer Matrix dispergiert sind und die gegenüber der Umhüllung bzw. Matrix inert sind, wobei die Umhüllung bzw. die Matrix aus einem homogenen Gemisch aus Cellulose, tertiärem Aminoxid, Wasser und gegebenenfalls weiteren Bestandteilen besteht. Die Zusammensetzungen eignen sich zum Mattieren, Pigmentieren usw. von cellulosischen Fäden, Filmen und Membranen.</p>		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

### Feine, feste Teilchen enthaltende Zusammensetzung

\* \* \*

#### Beschreibung:

Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, die feine, feste Teilchen wie anorganische oder organische Pigmente, synthetische Polymere u.dgl. enthält, welche mit einer Umhüllung versehen oder in einer Matrix dispergiert sind, wobei die Umhüllung bzw. die Matrix aus einem homogenen Gemisch aus Cellulose, tertiärem Aminoxid, Wasser und ggf. weiteren Bestandteilen besteht.

Dispersionen von festen Teilchen wie Pigmenten werden für die verschiedensten Anwendungsgebiete benötigt. Ein bedeutender Einsatzzweck ist z.B. das Mattieren von cellulosischen Fäden.

Es ist praktisch unmöglich, feste Teilchen wie Pigmente, z.B. Titandioxid, direkt gleichmäßig in einer Spinnmasse zu verteilen. Dies trifft auch auf die Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Fäden nach dem sogenannten NMMO-Verfahren zu, einem Verfahren, bei der Cellulose in einem Gemisch von N-Methylmorpholin-N-oxid, Wasser und

gegebenenfalls weiteren Bestandteilen gelöst und in an sich bekannter Weise zu Fäden weiterverarbeitet wird. Versucht man nämlich die Pigmente direkt in die Spinnmasse einzurühren, so kommt es zu Agglomerationen, wodurch Spinnstörungen automatisch mit einprogrammiert werden. Ferner leidet die Gleichmäßigkeit der erhaltenen Fäden dabei.

Man greift deshalb zu der Hilfsmaßnahme, entsprechende Suspensionen oder Pasten herzustellen, d.h. Massen, welche einen beachtlichen Teil des Pigments bzw. sonstiger zu verteilender fester Teilchen enthält und dotiert mit diesen Pasten oder Suspensionen die Spinnmasse.

Von Nachteil bei diesen zum Stand der Technik gehörenden Verfahren ist, daß es einmal sehr umständlich ist, derartige Pasten und Suspensionen herzustellen, da man auch bei noch so gutem Kneten und Rühren die Agglomerate der festen Teilchen häufig nicht völlig zerstören kann und deshalb gezwungen ist, die Suspensionen noch einmal zu filtrieren. Zum anderen arbeiten diese Verfahren mit Emulgatoren oder auch Stabilisatoren, die zum einen für eine bessere Verteilung der Teilchen in der Paste oder Suspension sorgen sollen, zum anderen die Stabilität der Suspensionen oder Pasten verbessern sollen. Trotz all dieser Bemühungen kommt es beim Lagern von Pasten oder Suspensionen immer wieder zu Trennungs- bzw. Sedimentations- oder Reagglomerationserscheinungen, so daß die Paste oder Suspension nicht mehr einheitlich ist, was zu Ungleichmäßigkeiten bei der Produktion führen kann.

Zum anderen werden beim Waschen der unter Verwendung von solchen Pasten oder Suspensionen hergestellten Fäden, Filmen u.dgl. die eingesetzten Emulgatoren und sonstigen Zusätze meistens ausgewaschen, verunreinigen somit zusätzlich das Waschwasser, so daß sich bei der Aufarbeitung des Waschwassers und des Lösungsmittels, insbesondere des NMMO, weitere Probleme einstellen.

Es besteht deshalb noch ein Bedürfnis nach feinteiligen dispergierten oder dispergierbaren festen Teilchen, welche die obengenannten Nachteile nicht aufweisen, die einfach herzustellen sind und die darüber hinaus vielseitig verwendbar sind.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, Zusammensetzungen, die feinteilige dispergierte oder dispergierbare feste Teilchen enthalten, zur Verfügung zu stellen, die stabil sind, nicht zur Entmischung neigen, sich problemlos in cellulosischen Zusammensetzungen verteilen lassen, die einfach herzustellen sind, vielseitig anwendbar sind und die bei der Weiterverarbeitung von Formkörpern, z.B. beim Waschen von cellulosischen Fäden nicht in Folge von Auswaschen von Emulgatoren u.dgl. zu Problemen beim Aufarbeiten des Waschwassers und des Lösungsmittels führen, also Zusammensetzungen, die auch den strengen Anforderungen des Umweltschutzes in zufriedenstellender Weise entsprechen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Zusammensetzung, die feine, feste Teilchen enthält, welche mit einer Umhüllung versehen oder in einer Matrix dispergiert sind und die gegenüber der Umhüllung bzw. Matrix inert sind, wobei die Umhüllung bzw. die Matrix aus einem homogenen Gemisch aus Cellulose, tertiärem Aminoxid, Wasser und gegebenenfalls weiteren Bestandteilen besteht und die Zusammensetzung sich aus 0,5 bis 10 Gew% Cellulose, 5 bis 76 Gew% festen Teilchen und Rest zu 100 % aus einer Mischung aus tertiärem Aminoxid, Wasser sowie gegebenenfalls weiteren Bestandteilen zusammensetzt. Das tertiäre Aminoxid ist vorzugsweise N-Methylmorpholin-N-oxid.

Es ist vorteilhaft, wenn sich die Zusammensetzung aus 40 bis 50 Gew.% festen Teilchen, 1 bis 2 Gew.% Cellulose (bezogen auf feste Teilchen), 59 bis 48 Gew.% einer Mischung aus tertiärem Aminoxid und Wasser sowie gegebenenfalls weiteren Bestandteilen zusammensetzt. Die Cellulose weist vorteilhaft

einen DP (mittlerer Polymerisationsgrad) von 500 bis 700 auf.

Das tertiäre Aminoxid und Wasser in der Zusammensetzung weisen untereinander vorzugsweise ein Gewichtsverhältnis von 75 bis 90 zu 25 bis 10 auf. Die festen Teilchen können anorganischer oder organischer Natur sein.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung bestehen die organischen festen Teilchen aus synthetischen Polymeren. Bevorzugt enthalten die Zusammensetzungen anorganische oder organische Pigmente, insbesondere Titandioxid oder Bariumsulfat.

Die Zusammensetzungen sind bei Zimmertemperatur bevorzugt fest. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können die Zusammensetzungen auch flüssig sein.

Die Zusammensetzung kann auch in Form von festen diskreten Teilchen vorliegen. Die diskreten Teilchen können insbesondere pulverförmige, granulatförmige oder kugelförmige Gestalt besitzen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen, die feine, feste gegenüber der Umhüllung oder der Matrix inerte Teilchen enthalten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man feste Teilchen in einer Lösung von Cellulose, tertiärem Aminoxid, Wasser und gegebenenfalls weiteren Bestandteilen verteilt und die erhaltene Dispersion gegebenenfalls abkühlt und zerkleinert oder von der erhaltenen Dispersion überschüssige Lösung abzieht und gegebenenfalls abkühlt und zerkleinert, wobei man zur Herstellung der Zusammensetzung 0,5 bis 10 Gew% Cellulose, 5 bis 76 Gew% feste Teilchen und Rest zu 100 einer Mischung aus tertiärem Aminoxid, Wasser sowie gegebenenfalls weiteren Bestandteilen verwendet. Es ist

vorteilhaft, bei dem Verteilen der festen Teilchen hohe Scherkräfte anzuwenden.

Vorzugsweise nimmt man die Verteilung der festen Teilchen in einer Lösung mit einer Viskosität von 5,0 bis 100 mPa s vor, wobei die Viskosität bei 90°C gemessen wird. Die flüssige feinteilige Dispersion wird vorteilhafterweise in Formen gegossen, abgekühlt und zerkleinert.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die flüssige Dispersion durch Versprühen zu festen Teilchen verformt.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen finden vorteilhafterweise Verwendung beim Pigmentieren, beim Mattieren von Cellulosefäden, Filmen und Membranen sowie zur Herstellung von gegen ultraviolette Bestrahlung stabilen Cellulosefäden, Filmen und Membranen.

Inert gegenüber Umhüllung oder der Matrix bedeutet, daß die festen Teilchen, die zum Aufbau der Zusammensetzung eingesetzt werden, unter Verarbeitungsbedingungen die Umhüllung oder die Matrix nicht zersetzen. Zu nicht inerten Verbindungen gehören Kupferoxid, Eisen-2 und Eisen-3-oxid, die insbesondere zu einer starken Zersetzung von N-Methylmorpholin-N-oxid führen, wenn diese mit dem Aminoxid erwärmt werden. Zu inerten anorganischen Verbindungen gehören im Rahmen der Erfindung Titandioxid, Bariumsulfat, Natriumcarbonat, Ruß u.a.m. Zu entsprechend inertem organischen Verbindungen gehören Polymerpulver wie PVC, Polystyrol, thermoplastische Stärke u.a.m.

Auch flammhemmende Stoffe wie z.B. Phosphor- oder Stickstoffverbindungen, Silicate oder poröse Teilchen, die nachträglich mit Wirkstoffen wie Duftstoffen, Antiinsektmitteln u.dgl. beladen werden können, lassen sich als inerte Teilchen einarbeiten.

Weitere Bestandteile, die gegebenenfalls in der Zusammensetzung vorhanden sein können, sind vor allem Stabilisatoren wie Gallussäurepropylester, Gallussäure, Pyrogallol, Ascorbinsäure oder Dispergierhilfsmittel (wie z.B. Emulgaroren).

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann z.B. auf folgende Weise erfolgen. Zunächst wird eine Lösung aus Cellulose, dem Aminoxid, insbesondere N-Methylmorpholin-N-oxid, sowie einer entsprechenden Menge Wasser sowie gegebenenfalls weiteren Zusätzen wie Stabilisatoren, z.B. Gallussäurepropylester hergestellt. Die Lösung muß soviel Cellulose enthalten, daß beim Dispergieren der festen Teilchen die Teilchen mindestens eine monomolekulare Schicht an Cellulose auf der ganzen Oberfläche besitzen. Vorteilhaft ist es, wenn eine mehrfach molekulare Schicht die dispergierten Teilchen jeweils umhüllt. Sehr vorteilhaft ist es, wenn die Menge an Lösung so bemessen wird, daß die dispergierten Teilchen wie in einer Matrix eingebettet sind, der Abstand der einzelnen festen Teilchen in der Matrix voneinander verhältnismäßig groß ist, z.B. mindestens einen Teilchendurchmesser beträgt.

Dabei können die Mengen an Cellulose, bezogen auf die dispergierten Teilchen in verhältnismäßig weiten Grenzen variiert werden, d.h. es kann auch mit einem beachtlichen Überschuß gearbeitet werden. Wird mit einem Überschuß gearbeitet, so sind die festen Teilchen zunächst in der Lösung suspensiert; nach dem Erstarren des Gemisches liegen die feindispergierten Teilchen wie in einer Matrix eingebettet vor.

Unter Matrix bei Raumtemperatur versteht man eine feste Masse, die im wesentlichen eine einheitliche zusammenhängende Struktur aufweist, in der die festen Teilchen feinverteilt sind, wie z.B. Pigmente in Kunststoffen. Bei erhöhten Temperaturen (z.B.  $>90^{\circ}\text{C}$ )



zerschmilzt die Matrix zu einer konzentrierten Paste, wobei keine Flockulation der Teilchen stattfindet.

Die erforderliche Mindestmenge läßt sich theoretisch aus der spezifischen Oberfläche der festen Teilchen z.B. der Pigmente und dem hydrodynamischen Volumen der Cellulose in der Lösung errechnen. In der Praxis geht man jedoch so vor, daß man zunächst einen Versuch mit einem Überschuß an Cellulose-Lösung ansetzt und anschließend die flüssige Dispersion einer Ultrafiltration unterwirft, bei der nur die Lösung durchgeht, wogegen die mit einer monomolekularen Schicht umhüllten Teilchen zurückbleiben. Aus der Differenz zwischen vorgegebener Menge und durch Ultrafiltration abgezogene Menge läßt sich die erforderliche Mindestmenge berechnen.

Lösungen mit Mengen von 1 bis 2 Gew.% Cellulose, bezogen auf die dispergierten festen Teilchen, haben sich als sehr vorteilhaft erwiesen.

Zur Herstellung der Lösung werden die für die Matrix bzw. die Umhüllung vorgesehenen Bestandteile erwärmt, bis eine Lösung bzw. Schmelze entsteht, sodann werden die vorher zerkleinerten festen Teilchen eingerührt.

Es ist vorteilhaft, dabei hohe Scherkräfte anzuwenden.

Die Viskosität der Lösung, in welcher die festen Teilchen dispergiert werden, kann in verhältnismäßig weiten Grenzen variiert werden, sie beträgt zweckmäßigerweise 0,5 bis 200 mPa s, gemessen bei 90°C.

Die Viskosität hängt in starkem Maß von der Konzentration und dem DP der verwendeten Cellulose ab.

Von Einfluß auf die Dispergierbarkeit ist auch das Molekulargewicht der verwendeten Cellulose. Es haben sich DP

von 600 bis 700 als besonders vorteilhaft erwiesen. Im allgemeinen kann man sagen, daß die Cellulose auf den dispergierten Teilchen umso besser adsorbiert wird, je niedriger der DP ist.

Die Mengen der einzelnen Bestandteile der Zusammensetzung und auch die Verfahrensbedingungen bei der Herstellung der Zusammensetzung wie Temperatur, Viskosität u.dgl. können in verhältnismäßig weiten Grenzen variiert und auf den jeweiligen Einsatzzweck abgestimmt werden. An Hand einfacher Vorversuche läßt sich die vorteilhafte Zusammensetzung leicht ermitteln.

Im allgemeinen kann gesagt werden, daß die Zusammensetzung die einzelnen Bestandteile in etwa folgenden Mengen enthält. Cellulose 0,5 bis 10 Gew.%, feste Teilchen 5 bis 60 % Gew.% und Mischung aus tertiärem Aminoxid, Wasser sowie gegebenenfalls weiterer Bestandteile Rest zu 100 %.

Die Temperatur, bei welcher die festen Teilchen in der Lösung verteilt werden, hängt einmal von dem Verhältnis NMMO : Wasser ab. So hat z.B. das Monohydrat von N-Methylmorpholin-N-oxyd einen Schmelzpunkt von etwa 72°C, so daß bereits wenige Grade darüber ausreichen, um eine Dispersion herstellen zu können. Zweckmäßigerweise arbeitet man bei Temperaturen von etwa 85 bis 120°C. Es versteht sich von selbst, daß die Temperatur nicht so hoch getrieben werden soll, bei der eine Zersetzung der Bestandteile stattfinden könnte. Vorzugsweise wird bei Temperaturen gearbeitet, die nicht höher als 130°C liegen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich sehr hohe Konzentrationen an festen Teilchen dispergieren. So ist es möglich, beispielsweise Dispersionen von mindestens 40 bis 50 % Titandioxid herzustellen. Nachdem die Teilchen in der flüssigen Matrix gut verteilt sind, wird im allgemeinen die Masse zum Erstarren gebracht, z.B. durch Gießen in eine Form

und Abkühlen. Der Formling kann ohne Schwierigkeiten zerkleinert werden, z.B. durch Mahlen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können zur Herstellung der Umhüllung bzw. der Matrix Cellulosen der verschiedensten Provenienzen und mit den verschiedensten Polymerisationsgraden eingesetzt werden wie Baumwollinters, Baumwollfasern, mikrokristalline Cellulose, aus Holz gewonnene Zellstoffe, u.a.m. Die Polymerisationsgrade können ohne weiteres zwischen 150 bis 7000 liegen. Höhere oder niedrigere Werte sind nicht ausgeschlossen. Man kann auch Gemische unterschiedlicher Polymerisationsgrade verwenden.

Die erhaltenen Zusammensetzungen lassen sich ohne weiteres in cellulosischen Spinnmassen, welche tertiäre Aminoxide, Wasser und evtl. weitere Zusätze enthalten, verteilen. Es kommt sehr schnell zu einer sehr gleichmäßigen Verteilung der Teilchen. Auf diese Weise lassen sich besonders vorteilhaft Fäden, Filme und Membranen mit Titandioxid mattieren. Auch ist die Herstellung von bariumsulfathaltigen Fäden sehr einfach, Fäden, die eine besondere Stabilität gegenüber UV-Strahlung besitzen. Besonders vorteilhaft lassen sich auch bariumsulfathaltige Röntgenkontrastfasern für medizinische Zwecke herstellen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können aber ohne weiteres auch in entsprechenden Mengen bereits bei der Herstellung der Spinnmasse eingesetzt werden. So kann man die Zusammensetzung mit einem NMMO/H<sub>2</sub>O-Gemisch vermischen und aufschmelzen und sodann die Cellulose zufügen, ggf. wird überschüssiges Wasser abgetrennt.

Auch die Verteilung von synthetischen Polymeren läßt sich problemlos vornehmen. Mit entsprechenden Dispersionen lassen sich Spinnmassen ebenfalls hervorragend dotieren.

Die flüssige Dispersion kann aber auch durch Versprühen zu diskreten Teilchen verformt werden. Das Versprühen kann unter Einsatz üblicher Apparaturen geschehen. Die Größe der Teilchen läßt sich durch Variieren der Sprühgeschwindigkeit, der Länge der Sprühstrecke sowie der Bedingungen im Sprühkanal wie Temperatur und Druck leicht steuern.

Auch die Viskosität spielt eine Rolle; so ist es möglich, durch Einstellen der Viskosität, sei es z.B. durch Variieren der Konzentration oder des DP der eingesetzten Cellulose die Gestalt der diskreten Teilchen zu steuern. Auch durch sonstige Zusätze kann man die Form der bei Sprühprozeß erhaltenen Teilchen beeinflussen. So kann man diskrete Teilchen in Pulverform, mit kugelartiger, granulatartiger, stäbchenförmiger Gestalt usw. erzeugen.

Es ist auch möglich, die flüssige Dispersion direkt weiter zu verarbeiten, ohne daß sie zunächst abgekühlt, verfestigt und zerkleinert zu werden braucht.

Die Erfindung wird durch folgende Beispiele näher erläutert:

#### Beispiel 1:

Es werden 1073g eines Gemisches NMMO/Wasser (76% NMMO, 24 %  $H_2O$ ), 16 g Cellulose (DP = 625, 5 % Feuchtegehalt) und 1,5 g Stabilisator (Gallussäurepropylester) in einem Behälter vorgelegt und auf 90°C aufgeheizt. Diese Dispersion wird ca. 15 Minuten gerührt, und anschließend werden unter Vakuum 100g Wasser abgetrennt. Nach der Abtrennung des Wassers erhält man eine klare cellulosische Lösung.

Es werden 745 g  $TiO_2$  (Kronos 1072) portionsweise zur cellulosischen Lösung unter Verwendung eines Dispergierapparats (der Firma Getzmann, D 51580 Reichshof, Modell Dispernat F1) gegeben und ca. 30 Minuten bei einer Drehzahl von 3000 - 6000 U/min. dispergiert.

Nach der Dispergierungsphase wird die  $\text{TiO}_2$ -Paste in eine Form gegossen, wo man sie erstarren läßt. Solche festen Pasten lassen sich in konzentrierter NMMO 75 - 90% bei einer Temperatur von 90 - 120°C sehr leicht durch einfaches Rühren redispergieren.

#### Beispiel 2:

554g eines Gemisches NMMO/Wasser (83% NMMO), 0,8g Stabilisator und 11,3g Cellulose werden in einem Behälter vorgelegt und auf ca. 95°C aufgeheizt und gleichzeitig gerührt. Nach ca. 30 bis 60 Minuten erhält man eine cellulosische Lösung. Ein Abtrennen von Wasser wie in Beispiel 1 ist hier nicht mehr erforderlich.

Die Dispergierung von  $\text{TiO}_2$  findet wie im Beispiel (1) statt.

Der Polymerisationsgrad (DP) von Cellulose wurde in Kupfer (II)-ethylendiamin (Fa. Merck) durch viskosimetrische Messungen der Grenzviskosität (Intrinsic Viscosity) [ETA] nach der Staudinger-Gleichung berechnet:

$$[\text{ETA}] = K \cdot \text{DP}^a$$

DP < 950 -> K=0.42, a=1.0

DP > 950 -> K=2.28, a=0.76

Diese Methode wird u.a. beschrieben von Marianne Marx-Figini in "Die Angewandte Makromolekulare Chemie 72 (1978), 161-171".

### Feine, feste Teilchen enthaltende Zusammensetzung

\* \* \*

#### Patentansprüche:

1. Zusammensetzung, die feine feste Teilchen enthält, welche mit einer Umhüllung versehen oder in einer Matrix dispergiert sind und die gegenüber der Umhüllung bzw. Matrix inert sind, wobei die Umhüllung bzw. die Matrix aus einem homogenen Gemisch aus Cellulose, tertiärem Aminoxid, Wasser und gegebenenfalls weiteren Bestandteilen besteht und die Zusammensetzung sich aus 0,5 bis 10 Gew% Cellulose, 5 bis 76 Gew% festen Teilchen und Rest zu 100 % aus einer Mischung aus tertiärem Aminoxid, Wasser sowie gegebenenfalls weiteren Bestandteilen zusammensetzt.
2. Zusammensetzung gemäß Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das tertiäre Aminoxid N-Methylmorpholin-N-oxid ist.
3. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung aus 40 bis 50 Gew.% festen Teilchen, 1 bis 2 Gew.% Cellulose (bezogen auf feste Teilchen) und 59 bis 48 Gew.% einer Mischung aus tertiärem Aminoxid und Wasser besteht.

4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Cellulose einen DP von 500 bis 700 aufweist.
5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß tertiäres Aminoxid und Wasser in einem Gewichtsverhältnis von 75 bis 90 zu 25 bis 10 vorhanden sind.
6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die inerten festen Teilen anorganische Festteilchen sind.
7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die festen Teilen organische Festteilchen sind.
8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen festen Teilen synthetische Polymere sind.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganischen festen Teilen Titandioxid sind.
10. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die festen Teilchen Bariumsulfat sind.
11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung bei Zimmertemperatur fest ist.
12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung flüssig ist.

13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung in Form diskreter Formkörperteilchen vorliegt.
14. Zusammensetzung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörperteilchen pulverförmig sind.
15. Zusammensetzung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörperteilchen eine kugelförmige Gestalt besitzen.
16. Zusammensetzung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörperteilchen granulatartige Gestalt besitzen.
17. Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen, die feine, feste gegenüber der Umhüllung oder der Matrix inerte Teilchen enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man feste Teilchen in einer Lösung von Cellulose, tertiärem Aminoxid, Wasser und gegebenenfalls weiteren Bestandteilen verteilt und die erhaltene Dispersion gegebenenfalls abkühlt und zerkleinert oder von der erhaltenen Dispersion überschüssige Lösung abzieht und gegebenenfalls abkühlt und zerkleinert, wobei man zur Herstellung der Zusammensetzung 0,5 bis 10 Gew% Cellulose, 5 bis 76 Gew% feste Teilchen und Rest zu 100 einer Mischung aus tertiärem Aminoxid, Wasser sowie gegebenenfalls weiteren Bestandteilen verwendet.



18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verteilung der festen Teilchen unter Anwendung von hohen Scherkräften vornimmt.
19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verteilung der festen Teilchen in einer Lösung mit einer Viskosität von 5 bis 100 mPa s vornimmt.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß man die flüssige, feinteilige Dispersion in Formen gießt, abkühlt und die erhaltene Masse zerkleinert.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man die flüssige Dispersion durch Versprühen zu diskreten Formkörperteilchen verformt.
22. Verwendung der Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 14 zum Pigmentieren von Cellulosefäden.
23. Verwendung der Zusammensetzungen nach Anspruch 9 zum Mattieren von Cellulosefäden.
24. Verwendung der Zusammensetzungen nach Anspruch 10 zur Herstellung von gegen ultraviolette Bestrahlung stabilen Cellulosefäden.
25. Verwendung der Zusammensetzung nach Anspruch 10 zur Herstellung von Röntgenkontrastfasern für medizinische Zwecke.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No

PCT/EP 96/00782

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C08K9/08 D01F2/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08K D01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,41 06 029 (CHEMIEFASER LENZING AG) 7 November 1991 siehe Beispiele see claim 1 ---	1,2,7
X	EP,A,0 047 929 (AKZO GMBH) 24 March 1982 see claims 1,9,10 ---	1,7
X	EP,A,0 553 070 (CHEMIEFASER LENZING AG) 28 July 1993 see examples 2,4 see claim 8 -----	1,7

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 June 1996

Date of mailing of the international search report

04.07.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siemens, T

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/00782

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-4106029	07-11-91	AT-B- 393841	27-12-91
EP-A-0047929	24-03-82	DE-A- 3034685	08-04-82
		AR-A- 227558	15-11-82
		AU-B- 7515881	25-03-82
		CA-A- 1193375	10-09-85
		JP-C- 1668786	29-05-92
		JP-B- 3029819	25-04-91
		JP-A- 57077311	14-05-82
		US-A- 4426228	17-01-84
EP-A-0553070	28-07-93	AT-B- 396930	27-12-93
		AU-B- 667495	28-03-96
		AU-B- 3104693	29-07-93
		BR-A- 9300208	19-10-93
		CN-A- 1074899	04-08-93
		JP-A- 5279318	26-10-93
		PL-A- 297487	29-11-93
		SI-A- 9300037	30-09-93
		SK-A- 375292	10-05-95
		US-A- 5409532	25-04-95
		ZA-A- 9300438	25-08-93

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 96/00782

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 6 C08K9/08 D01F2/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C08K D01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE,A,41 06 029 (CHEMIEFASER LENZING AG) 7.November 1991 siehe Beispiele siehe Anspruch 1 ---	1,2,7
X	EP,A,0 047 929 (AKZO GMBH) 24.März 1982 siehe Ansprüche 1,9,10 ---	1,7
X	EP,A,0 553 070 (CHEMIEFASER LENZING AG) 28.Juli 1993 siehe Beispiele 2,4 siehe Anspruch 8 -----	1,7

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'Z' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24.Juni 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04.07.96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Siemens, T

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/00782

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-4106029	07-11-91	AT-B- 393841	27-12-91
EP-A-0047929	24-03-82	DE-A- 3034685	08-04-82
		AR-A- 227558	15-11-82
		AU-B- 7515881	25-03-82
		CA-A- 1193375	10-09-85
		JP-C- 1668786	29-05-92
		JP-B- 3029819	25-04-91
		JP-A- 57077311	14-05-82
		US-A- 4426228	17-01-84
EP-A-0553070	28-07-93	AT-B- 396930	27-12-93
		AU-B- 667495	28-03-96
		AU-B- 3104693	29-07-93
		BR-A- 9300208	19-10-93
		CN-A- 1074899	04-08-93
		JP-A- 5279318	26-10-93
		PL-A- 297487	29-11-93
		SI-A- 9300037	30-09-93
		SK-A- 375292	10-05-95
		US-A- 5409532	25-04-95
		ZA-A- 9300438	25-08-93

